

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-071756

(43)Date of publication of application : 17.03.2005

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01B 1/06  
H01B 13/00  
// C08G 77/02  
H01M 8/10

(21)Application number : 2003-298982

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 22.08.2003

(72)Inventor : KIKUKAWA TAKASHI  
KURAOKA KOUJI  
YAZAWA TETSUO

(54) SOLID ELECTROLYTE FILM, ITS MANUFACTURING METHOD, AND FUEL CELL USING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte film having proton conductivity, its manufacturing method, and a fuel cell using the solid electrolyte film.

SOLUTION: The manufacturing method of the proton conductive solid electrolyte film comprises: a first process for manufacturing an inorganic/organic hybrid film by sol/gel process; a second process for manufacturing an inorganic porous membrane by removing organic molecules from the inorganic/organic hybrid film; and a third process for introducing proton conductive groups into pores and surfaces of the inorganic porous membrane. High proton conductivity is achieved by surface modification method. In addition, a substrate of the solid electrolyte film has heat resistance, resistance to chemicals (resistance to corrosion), and can also be used in high temperature, since it is an inorganic compound. Therefore, the solid electrolyte film is useful as, for example, solid electrolyte films in fuel cells or the like, a film for electrolysis of water, an electrolyte film for sensors.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-71756

(P2005-71756A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO1M 8/02	HO1M 8/02	P 4J246
HO1B 1/06	HO1B 1/06	A 5G301
HO1B 13/00	HO1B 13/00	Z 5H026
// CO8G 77/02	CO8G 77/02	
HO1M 8/10	HO1M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2003-298982 (P2003-298982)	(71) 出願人	301021533
(22) 出願日	平成15年8月22日 (2003.8.22)		独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成15年度、新エネルギー・産業技術総合開発機構「ナノテクノロジープログラム (ナノマテリアル・プロセス技術) ナノガラス技術プロジェクト」委託研究、産業活力再生特別措置法30条の適用を受けるもの)		(72) 発明者	菊川 敬
			大阪府池田市緑丘1-8-31 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
		(72) 発明者	蔵岡 孝治
			大阪府池田市緑丘1-8-31 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
		(72) 発明者	矢澤 哲夫
			大阪府池田市緑丘1-8-31 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内
		Fターム (参考)	4J246 AA02 AB11 BA220 BB020 FA611 FA651 FB041 FB051 FB081 FD06 GB18 GB22 GC55 GD09 HA68 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質膜及びその製法並びに該固体電解質膜を用いた燃料電池

## (57) 【要約】

【課題】 本発明は、プロトン導電性を有する固体電解質膜、その製法、及び該固体電解質膜を用いた燃料電池を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 ソル-ゲル法により無機-有機ハイブリッド膜を製造する第1工程、該無機-有機ハイブリッド膜から有機分子を除去することにより無機多孔質膜を製造する第2工程、及び該無機多孔質膜の細孔内及び表面にプロトン導電性基を導入する第3工程からなるプロトン導電性固体電解質膜の製法等に関する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゾル-ゲル法により無機-有機ハイブリッド膜を製造する第 1 工程、該無機-有機ハイブリッド膜から有機分子を除去することにより無機多孔質膜を製造する第 2 工程、及び該無機多孔質膜の細孔内及び表面にプロトン導電性基を導入する第 3 工程からなるプロトン導電性固体電解質膜の製法。

## 【請求項 2】

前記第 1 工程が、テトラアルコキシシランと界面活性剤を酸性条件下混合し固化させて無機-有機ハイブリッド膜を製造する工程である請求項 1 に記載の製法。

## 【請求項 3】

前記第 2 工程が、無機-有機ハイブリッド膜を加熱して無機多孔質膜を製造する工程である請求項 1 に記載の製法。

## 【請求項 4】

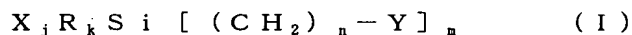
無機多孔質膜の厚さが  $1000\mu\text{m}$  以下、中心細孔直径が  $1\sim 50\text{nm}$ 、比表面積が  $200\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.1\sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$  である請求項 3 に記載の製法。

## 【請求項 5】

前記第 3 工程が、該無機多孔質膜の細孔内及び表面に、プロトン導電性基に変換しうる基を含有するシランカップリング剤を反応させて該無機多孔質膜を表面改質した後、該プロトン導電性基に変換しうる基をプロトン導電性基に化学変換する工程である請求項 1 に記載の製法。

## 【請求項 6】

プロトン導電性基に変換しうる基を含有するシランカップリング剤が、式 (I) :

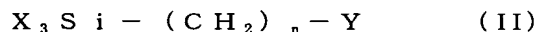


(式中、X はアルコキシ基又はハロゲン原子、R はアルキル基、Y はプロトン導電性基に変換しうる基、j は 1、2 又は 3、k は 0、1 又は 2、m は 1、2 又は 3 であり  $j+k+m=4$  を満たし、n は 2～11 の整数を示す)

で表される化合物である請求項 5 に記載の製法。

## 【請求項 7】

プロトン導電性基に変換しうる基を含有するシランカップリング剤が、式 (II) :



(式中、X は炭素数 1～6 のアルコキシ基又はハロゲン原子、Y は  $-\text{SH}$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^1)(\text{OR}^2)$  又は  $-\text{COOR}^3$ 、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  及び  $\text{R}^3$  は同一又は異なってアルキル基、アリール基又はアラルキル基、n は 2～8 の整数を示す)

で表される化合物である請求項 5 に記載の製法。

## 【請求項 8】

前記請求項 1～7 のいずれかに記載の製法により製造されるプロトン導電性固体電解質膜。

## 【請求項 9】

厚さが  $1000\mu\text{m}$  以下、中心細孔直径が  $1\sim 50\text{nm}$ 、比表面積が  $200\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が  $0.1\sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$  である請求項 8 に記載のプロトン導電性固体電解質膜。

## 【請求項 10】

前記請求項 8 又は 9 に記載のプロトン導電性固体電解質膜を用いた燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、プロトン導電性を有する固体電解質膜、その製法、及び該固体電解質膜を用いた燃料電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現在、燃料電池などの材料として広く使用されている含フッ素イオン交換膜(“ナフィ

10

20

30

40

50

オン”、“フレミオン”などの商標名で市販されている)は、有機高分子膜であるため、耐熱性が十分でなく、80℃以上の高温での使用は難しい。燃料電池システム全体としてのエネルギー効率の改善を考慮すれば、発電時に発生する廃熱を有効利用するために、100～150℃程度の温度で使用できる材料の開発が切望されている。

【0003】

高温において使用可能である無機の固体電解質として、 $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラスが提案されている(非特許文献1)。しかしながら、この固体電解質は、無機物のみにより構成されているため、柔軟性に欠けており、脆いという欠点がある。

【0004】

特許文献1は、燃料電池におけるプロトン導電部材として、(1)無機プロトン導電材料と(2)ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリオキサゾリンおよびポリジメチルシロキサンから選ばれた少なくとも1種との混合部材を提案している。しかしながら、このプロトン導電部材は、基本的には、ガラス質無機材料を主とし、これにポリマーが混合状態で存在するガラス系材料である。従って、その柔軟性は、無機材料単独の場合に比して、改善されてはいるものの、自立膜として使用することを考慮すれば、十分ではない。

【0005】

また、シリコンアルコキシドと界面活性剤からシリカメソ多孔体薄膜を形成し、これから該界面活性剤を除去してシリカメソ多孔質体薄膜を得る方法が記載されている(特許文献2)。しかしながら、このシリカメソ多孔質体薄膜は、プロトン導電性を有するものではない。

【0006】

また、近年、結晶性多孔質シリカであるMCM-41の合成法によりメソ細孔シリカを作成し、-SH基、-SO<sub>3</sub>H基等をシリカ表面に導入する表面改質方法が報告されている(非特許文献2～5)。しかし、これらのメソ細孔シリカは、いずれも粉末であり薄膜状のものではない。

【特許文献1】特開2002-15742号公報

【特許文献2】特開2001-130911号公報

【非特許文献1】工業材料、Vol.49、No.1、pp56-59

【非特許文献2】J. Am. Chem. Soc., 124, 15176 (2002)

【非特許文献3】Chem. Comm., 317 (1998)

【非特許文献4】J. Am. Chem. Soc., 124, 9694 (2002)

【非特許文献5】化学と工業 56, 239 (2003)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、プロトン導電性を有する固体電解質膜、その製法、及び該固体電解質膜を用いた燃料電池を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記の様な技術の現状の問題点を考慮しつつ研究を重ねた結果、ゾルゲル法により有機-無機ハイブリッド膜を作成した後、有機分子を除去することにより無機多孔質膜を作成し、該無機多孔質膜表面にプロトン導電性を示す官能基を導入して表面改質することにより、プロトン導電性を有する固体電解質膜を製造することに成功し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記の固体電解質膜、その製法及び該固体電解質膜を用いた燃料電池を提供するものである。

項1. ゾルゲル法により無機-有機ハイブリッド膜を製造する第1工程、該無機-有機ハイブリッド膜から有機分子を除去することにより無機多孔質膜を製造する第2工程、及

10

20

30

40

50

び該無機多孔質膜の細孔内及び表面にプロトン導電性基を導入する第3工程からなるプロトン導電性固体電解質膜の製法。

項2. 前記第1工程が、テトラアルコキシシランと界面活性剤を酸性条件下混合し固化させて無機-有機ハイブリッド膜を製造する工程である項1に記載の製法。

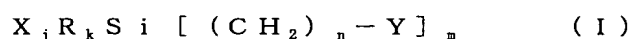
項3. 前記第2工程が、無機-有機ハイブリッド膜を加熱して無機多孔質膜を製造する工程である項1に記載の製法。

項4. 無機多孔質膜の厚さが $1000\mu\text{m}$ 以下、中心細孔直径が $1\sim 50\text{nm}$ 、比表面積が $200\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.1\sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$ である項3に記載の製法。

項5. 前記第3工程が、該無機多孔質膜の細孔内及び表面に、プロトン導電性基に変換しうる基を含有するシランカップリング剤を反応させて該無機多孔質膜を表面改質した後、該プロトン導電性基に変換しうる基をプロトン導電性基に化学変換する工程である項1に記載の製法。

10

項6. プロトン導電性基に変換しうる基を含有するシランカップリング剤が、式(I)：



(式中、Xはアルコキシ基又はハロゲン原子、Rはアルキル基、Yはプロトン導電性基に変換しうる基、jは1、2又は3、kは0、1又は2、mは1、2又は3でありj+k+m=4を満たし、nは2～11の整数を示す)

で表される化合物である項5に記載の製法。

項7. プロトン導電性基に変換しうる基を含有するシランカップリング剤が、式(II)：



(式中、Xは炭素数1～6のアルコキシ基又はハロゲン原子、Yは-SH、-P(O)(OR<sup>1</sup>)(OR<sup>2</sup>)又は-COOR<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は同一又は異なってアルキル基、アリール基又はアラルキル基、nは2～8の整数を示す)

で表される化合物である項5に記載の製法。

項8. 前記項1～7のいずれかに記載の製法により製造されるプロトン導電性固体電解質膜。

項9. 厚さが $1000\mu\text{m}$ 以下、中心細孔直径が $1\sim 50\text{nm}$ 、比表面積が $200\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積が $0.1\sim 1.0\text{cm}^3/\text{g}$ である項8に記載のプロトン導電性固体電解質膜。

30

本発明のプロトン導電性固体電解質膜は、基本的には、ゾル-ゲル法により無機-有機ハイブリッド膜を製造する第1工程、該無機-有機ハイブリッド膜から有機分子を除去することにより無機多孔質膜を製造する第2工程、及び該無機多孔質膜の細孔内及び表面にプロトン導電性を示す官能基を導入する第3工程からなる。以下、各工程について具体的に説明する。

#### I. 第1工程

本工程では、具体的にはテトラアルコキシシランと界面活性剤とを酸性条件下で混合し固化させることにより、無機-有機ハイブリッド膜が形成される。本工程において使用する原料、ゾル-ゲル法及び得られる無機-有機ハイブリッド膜について、具体的に説明する。

40

#### 【0010】

##### テトラアルコキシシラン

本発明においては、無機多孔質の原料(シリカ源)として、テトラアルコキシシランの少なくとも1種を用いる。テトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシランなどが例示される。

#### 【0011】

##### 界面活性剤

本発明で用いられる界面活性剤としては、例えば、3つのポリアルキレンオキサイド鎖

50

からなるトリブロックコポリマー等も用いることができる。トリブロックコポリマーの中では、ポリエチレンオキサイド (EO) 鎖-ポリプロピレンオキサイド (PO) 鎖-ポリエチレンオキサイド (EO) 鎖で表されるトリブロックコポリマーが好ましい。EO 鎖の繰り返し数が  $x$ 、PO 鎖の繰り返し数が  $y$  である時、このトリブロックコポリマーは (EO) $x$  (PO) $y$  (EO) $x$  として表すことができる。本発明で利用できるトリブロックコポリマーの、 $x$ 、 $y$  には特に制限はないが、 $x$  は 5 ~ 110、 $y$  は 15 ~ 70 であることが好ましく、 $x$  は 15 ~ 20、 $y$  は 50 ~ 60 であることがより好ましい。

#### 【0012】

さらに、ポリプロピレンオキサイド (PO) 鎖-ポリエチレンオキサイド (EO) 鎖-ポリプロピレンオキサイド (PO) 鎖のトリブロックコポリマー ((PO) $x$  (EO) $y$  (PO) $x$ ) も好ましく使用できる。ここで、 $x$ 、 $y$  には特に制限はないが、 $x$  は 5 ~ 110、 $y$  は 15 ~ 70 であることが好ましく、 $x$  は 15 ~ 20、 $y$  は 50 ~ 60 であることがより好ましい。

#### 【0013】

上記のトリブロックコポリマーとしては、(EO) $_5$  (PO) $_{70}$  (EO) $_5$ 、(EO) $_{13}$  (PO) $_{30}$  (EO) $_{13}$ 、(EO) $_{20}$  (PO) $_{30}$  (EO) $_{20}$ 、(EO) $_{26}$  (PO) $_{39}$  (EO) $_{26}$ 、(EO) $_{17}$  (PO) $_{56}$  (EO) $_{17}$ 、(EO) $_{17}$  (PO) $_{58}$  (EO) $_{17}$ 、(EO) $_{20}$  (PO) $_{70}$  (EO) $_{20}$ 、(EO) $_{80}$  (PO) $_{30}$  (EO) $_{80}$ 、(EO) $_{106}$  (PO) $_{70}$  (EO) $_{106}$ 、(EO) $_{100}$  (PO) $_{39}$  (EO) $_{100}$ 、(EO) $_{19}$  (PO) $_{33}$  (EO) $_{19}$ 、(EO) $_{26}$  (PO) $_{36}$  (EO) $_{26}$  が挙げられる。中でも、(EO) $_{17}$  (PO) $_{56}$  (EO) $_{17}$ 、(EO) $_{17}$  (PO) $_{58}$  (EO) $_{17}$  を用いることが好ましい。これらのトリブロックコポリマーは BASF 社等から入手可能であり、また、小規模製造レベルで所望の  $x$  値と  $y$  値を有するトリブロックコポリマーを得ることができる。上記のトリブロックコポリマーは一種或いは二種以上を組み合わせて使用できる。

#### 【0014】

他の界面活性剤としては、例えば、アルキルトリエチルアンモニウム、アルキルトリメチルアンモニウム、ジメチルジアルキルアンモニウム、アルキルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム等の末端にアンモニウム基を有する化合物 (塩) を使用できる。或いは、末端にスルホン基 ( $-O-SO_3-$ ; サルフェート)、カルボキシル基 ( $-COO-$ ; カルボキシレート)、リン酸基 ( $-O-PO_3-$ ; フォスフェート) 等を有する化合物 (塩) 等を用いてもよい。これらの界面活性剤は、単独で又は二種以上混合して用いられる。

#### 【0015】

界面活性剤の使用量としては、テトラアルコキシシランとの混合割合が、テトラアルコキシシラン/界面活性剤 = 1/1 ~ 10/1 (モル比) となるような量を用いると好ましく、特に、テトラアルコキシシラン/界面活性剤 = 2/1 ~ 5/1 (モル比) となるように用いると一層好ましい。

#### 【0016】

ゾル-ゲル反応に関与する酸成分としては、硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、リン酸などを使用することができる。酸の使用割合は、テトラアルコキシシラン 1 モルに対して、0.01 ~ 0.5 モル程度であり、より好ましくは 0.01 ~ 0.1 モル程度である。

#### 【0017】

ゾル-ゲル法における反応溶媒としては、エタノール、メタノール、プロパノールなどのアルコール類を使用する。反応溶媒の使用量は、テトラアルコキシシラン 1 モルに対し、2 ~ 20 モル程度であり、より好ましくは 5 ~ 10 モル程度である。

#### 【0018】

##### 無機-有機ハイブリッド膜の製造

上記の原材料を用いて行うゾル-ゲル反応は、反応系内に界面活性剤を存在させる点を除けば、公知の手法に準じて実施することができる。すなわち、上記の各材料を所定の割合で混合して、ゾルを形成させた後、所定の容器内で膜状に固化させ、次いで乾燥させる

10

20

30

40

50

ことにより、所望の無機-有機ハイブリッド材料を得ることができる。例えば、界面活性剤のアルコール溶液に、酸性分及びテトラアルコキシシランを加え、10～50℃程度（好ましくは30～45℃程度）で、5～40時間程度攪拌すればよい。その後、その溶液を0～100℃程度で固化させて無機-有機ハイブリッド膜を得る。

#### 【0019】

本発明方法により製造された無機-有機ハイブリッド膜は、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）からなる無機マトリックス相と、該無機マトリックス相中に均一に分散した界面活性剤からなる有機高分子相とからなっている。この膜中では、無機マトリックス中に界面活性剤が分子オーダーで分散していると考えられる。

#### 【0020】

第1工程において得られる、界面活性剤を含有した無機-有機ハイブリッド膜の膜厚は1000 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、1 $\mu\text{m}$ ～800 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。膜厚が1000 $\mu\text{m}$ を超す場合はハイブリッド膜の細孔配列の均一性が悪くなる傾向にある。

#### 【0021】

以上のように、本発明においてはテトラアルコキシシランを酸性溶媒中で部分重合させ、界面活性剤と混合した後、酸性条件下にしてテトラアルコキシシラン部分重合体の縮合反応を抑えつつ薄膜化することから、低粘度で薄膜化することが可能となる。この結果、得られる無機-有機ハイブリッド膜の膜厚を非常に小さくすることができる。また、縮合反応を抑えつつ薄膜化が可能であるから、薄膜化中にテトラアルコキシシラン部分重合体を含む液体の粘度変化が少なくなり、均一に薄膜化できる。

#### I I. 第2工程

本工程では、第1工程で得られる無機-有機ハイブリッド膜から界面活性剤を除去する方法は、特に制限はないが、例えば、焼成による方法や水やアルコール等の溶媒で処理する方法を用いることができる。これにより、無機多孔質膜が製造される。

#### 【0022】

焼成による方法の場合、その焼成条件は、無機-有機ハイブリッド膜から界面活性剤部分が除去される条件であれば特に限定はなく、用いる界面活性剤の分解温度等によって適宜選択される。通常、150～600℃程度で1～5時間程度加熱すればよい。完全に界面活性剤成分を除去するには2時間以上加熱することが好ましい。例えば、界面活性剤としてトリブロックコポリマーを用いた場合は、160～220℃程度で2～5時間程度加熱すればよい。焼成は空気中で行うことが可能であるが、多量の燃焼ガスが発生するため、窒素等の不活性ガスを導入して行ってもよい。

#### 【0023】

溶媒を用いて無機-有機ハイブリッド膜から界面活性剤を除去する場合は、例えば、界面活性剤の溶解性の高い溶媒中に界面活性剤を含有したシリカメソ多孔体薄膜を浸漬する。溶媒としては、水、エタノール、メタノール、アセトン等を使用することができる。

#### 【0024】

陽イオン性の界面活性剤を用いた場合は、少量の塩酸を添加したエタノールあるいは水中に界面活性剤を含有したシリカメソ多孔体薄膜を浸漬し、50～70℃で加熱することができる。これにより、陽イオン界面活性剤がプロトンによりイオン交換され抽出される。陰イオン性の界面活性剤を用いた場合は、陰イオンを添加した溶媒中で界面活性剤を抽出することができる。また、非イオン性の界面活性剤を用いた場合は、溶媒のみで抽出することが可能である。なお、抽出時に超音波を印加することが好ましい。

#### 【0025】

界面活性剤が除去された無機多孔質膜には、その表面及び細孔内に水酸基を有している。該無機多孔質膜は、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）を主成分とし、その膜厚は、1000 $\mu\text{m}$ 以下であり、20～800 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、100～800 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。膜厚が1000 $\mu\text{m}$ を超す場合は無機多孔質膜の細孔配列の均一性が悪くなる傾向にある。

#### 【0026】

界面活性剤が除去された無機多孔質膜の中心細孔直径は、1～50nm程度、好ましくは2～

10

20

30

40

50

20nm程度、より好ましくは2~10nm程度であり、その比表面積は、200~800m<sup>2</sup>/g程度、好ましくは300~700m<sup>2</sup>/g程度であり、その細孔容積は、0.1~1.0 cm<sup>3</sup>/g程度、好ましくは0.1~0.6 cm<sup>3</sup>/g程度である。

#### 【0027】

ここで、中心細孔直径とは、細孔容積(V)を細孔直径(D)で微分した値(dV/dD)を細孔直径(D)に対してプロットした曲線(細孔径分布曲線)の最大ピークにおける細孔直径である。

#### 【0028】

なお、細孔径分布曲線は、次に述べる方法により求めることができる。すなわち、シリカメソ多孔体薄膜を液体窒素温度(-196℃)に冷却して窒素ガスを導入し、定容量法あるいは重量法によりその吸着量を求め、次いで、導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットし、吸着等温線を得る。この吸着等温線を用い、Cranston-Inklay法、Pollimore-Heal法、BJH法等の計算法により細孔径分布曲線を求めることができる。

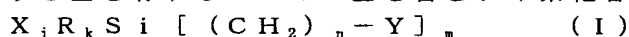
### III. 第3工程

本工程では、第2工程で得られる無機多孔質膜の表面及び細孔内に存在する-OH基に、プロトン導電性基に変換しうる基を有するシランカップリング剤を反応させ、その後、プロトン導電性基に変換しうる基をプロトン導電性基に化学変換することにより、本発明のプロトン導電性固体電解質膜が製造される。

#### 【0029】

##### シランカップリング剤との反応

本発明において、プロトン導電性基に変換しうる基を有するシランカップリング剤とは、ケイ素上に反応性基(アルコキシ基、ハロゲン原子など)及びプロトン導電性基に変換しうる基を有するアルキル基を含むケイ素化合物を意味する。例えば、下記式(I)：



(式中、Xはアルコキシ基又はハロゲン原子、Rはアルキル基、Yはプロトン導電性基に変換しうる基、jは1、2又は3、kは0、1又は2、mは1、2又は3でありj+k+m=4を満たし、nは2~11の整数を示す)

で表される化合物が挙げられる。

#### 【0030】

Xで示されるアルコキシ基におけるアルキル部分は、特に限定はないが、通常炭素数1~6の直鎖又は分岐鎖のアルキルが挙げられる。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、n-ヘキシル等が挙げられる。好ましくは、炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖のアルキル、より好ましくは炭素数1~3の直鎖又は分岐鎖のアルキルが挙げられる。

#### 【0031】

Xで示されるハロゲン原子としては、F、Cl、Br、Iが例示される。そのうち、Cl、Brが好ましく、特にClが好ましい。

#### 【0032】

Rで示されるアルキル基は、上述のXで示されるアルコキシ基におけるアルキル部分で示したものが例示される。好ましくはメチル基である。

#### 【0033】

本発明においてプロトン導電性基とは、解離しやすいプロトン(水素イオン)を有しこれにより導電性を有する基を意味し、例えば、-SO<sub>3</sub>H、-PO<sub>3</sub>H、-COOH等が挙げられる。Yで示されるプロトン導電性基に変換しうる基は、化学変換(酸化反応、加水分解反応等)により上記プロトン導電性基に変換されうる基を意味し、例えば、それぞれ、-SH、-P(O)(OR<sup>1</sup>)(OR<sup>2</sup>) (式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である)、-COOR<sup>3</sup> (式中、R<sup>3</sup>はアルキル基、アリール基又はアラルキル基である)等が挙げられる。

#### 【0034】

10

20

30

40

50



上記の  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示されるアルキル基としては、同一又は異なって炭素数 1 ～ 6 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基が好ましく、例えば、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル等が挙げられる。このうち、メチル、エチルが好ましい。 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示されるアリール基としては、同一又は異なってフェニル、トルイル、ナフチル、アンスリル、フェナンスリル等が例示される。 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  で示されるアラルキル基としては、同一又は異なってベンジル、フェネチル等が例示される。

#### 【0035】

$j$  が 2 又は 3、 $k$  が 0 又は 1、 $m$  が 1 であり  $j + k + m = 4$  を満たすものが好ましく、 $j$  が 3、 $k$  が 0、 $m$  が 1 であり  $j + k + m = 4$  を満たすものがより好ましい。

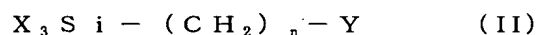
10

#### 【0036】

また、 $n$  は 2 ～ 8 の整数が好ましく、2 ～ 5 の整数がより好ましく、特に 2 又は 3 が好ましい。

#### 【0037】

式 (I) で表される化合物のうち、好ましいものとしては、式 (II) :



(但し、 $X$ 、 $Y$  及び  $n$  は前記に同じ)

で表される化合物が挙げられる。

#### 【0038】

式 (II) において、より好ましくは、 $X$  がメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、 $n$ -プロポキシ、 $n$ -ブトキシ、 $Cl$ 、 $Br$ 、 $Y$  が  $-SH$ 、 $-P(O)(OCH_3)_2$ 、 $-P(O)(OCH_2CH_3)_2$ 、 $-COOCH_3$ 、 $-COOCH_2CH_3$ 、 $n$  が 2 又は 3 のものが挙げられる。

20

#### 【0039】

式 (I) で表される化合物の好ましい具体例としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2-(ジメトキシフオスフォル)エチルトリエトキシシラン、2-(ジエトキシフオスフォル)エチルトリエトキシシラン、2-(メトキシカルボニル)エチルトリエトキシシラン、2-(エトキシカルボニル)エチルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリクロロシラン、2-トリクロロシリルエチルアセテート等が挙げられる。中でも、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。

30

#### 【0040】

これらのシランカップリング剤は、いずれも市販であるか又は公知の方法により容易に製造することができる。

#### 【0041】

該シランカップリング剤と無機多孔質膜との反応は、該シランカップリング剤の溶液に無機多孔質膜を浸漬して行うことができる。溶媒としては、該シランカップリング剤を溶解しうるものであれば特に限定はなく、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン等を採用することができる。溶液中の該シランカップリング剤の濃度は、20 ～ 25 g/L 程度であればよい。浸漬の条件は、特に限定はないが、室温 (10 ～ 35℃ 程度) ～ 溶媒の沸点の温度範囲で適宜選択できる。反応性の観点から、溶媒中還流するのが好ましい。還流温度は、用いる溶媒の沸点にもよるが、通常、30 ～ 200℃ 程度、好ましくは 50 ～ 150℃ 程度であり、還流時間は、通常 5 ～ 24 時間程度、好ましくは 10 ～ 20 時間程度である。これにより、無機多孔質膜の表面にプロトン導電性基に変換しうる基を導入し改質することができ、次いで該基をプロトン導電性基に変換する。

40

#### 【0042】

##### プロトン導電性固体電解質膜の製造

上記の表面改質された無機多孔質膜は、プロトン導電性基を有する無機多孔質膜に変換される。つまり、無機多孔質膜の表面及び細孔内に導入されたにプロトン導電性基に変換しうる基 ( $Y$ ) は、プロトン導電性基に化学変換される。

50

## 【0043】

具体的には、プロトン導電性基に変換しうる基（Y）が $-SH$ の場合は、公知の酸化反応により $-SO_3H$ に変換される。例えば、酸化反応は、硝酸、過酸化水素（水）、酸素、過酸（例えば、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、mCPBA）等を酸化剤として用いることができる。

## 【0044】

また、プロトン導電性基に変換しうる基（Y）が $-P(O)(OR^1)(OR^2)$ の場合は、公知の加水分解反応により $-PO_3H$ に変換される。例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等を用いることができる。

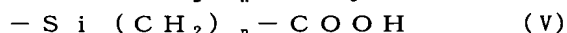
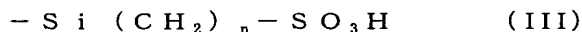
## 【0045】

また、プロトン導電性基に変換しうる基（Y）が $-COOR^3$ の場合は、公知の加水分解反応により $-CO_2H$ に変換される。例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、塩酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ギ酸等を用いることができる。

## 【0046】

かくして得られる本発明の固体電解質膜は、無機多孔質膜の表面及び細孔内の水酸基の水素原子が、プロトン導電性基を有する基で置換されている。具体的には、下記の式（II I）～式（V）のいずれかで示される基で置換されている。

## 【0047】



（式中、nは前記に同じ）

本発明の固体電解質膜は、無機多孔質との間に共有結合等を介してプロトン導電性基（ $-SO_3H$ 、 $-PO_3H$ 、 $-CO_2H$ 等）が結合しているため、熱に対し高い安定性を有すると共に、高いプロトン導電性を有している。

## 【0048】

本発明の固体電解質膜の厚さは $100\mu m \sim 1000\mu m$ 程度、好ましくは $100 \sim 800\mu m$ 程度であり、中心細孔直径は $1 \sim 50nm$ 程度、好ましくは $2 \sim 20nm$ 程度であり、比表面積は $200 \sim 800m^2/g$ 、好ましくは $300 \sim 600m^2/g$ 程度であり、細孔容積は $0.1 \sim 1.0cm^3/g$ 、好ましくは $0.1 \sim 0.6cm^3/g$ 程度である。

## 【0049】

本発明の固体電解質膜は、具体的には、温度 $85^\circ C$ 、相対湿度 $95\%$ の条件下に $10^{-4} \sim 10^{-2}S/cm$ オーダー、具体的には、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}S/cm$ 程度、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 10^{-2}S/cm$ 程度の高いプロトン導電率を示す。そのため、本発明の固体電解質膜は、プロトン導電性材料として広く用いられ、例えば、燃料電池などにおける固体電解質膜、水電解用膜、センサー用電解質膜などとして好適に用いることができる。

## 【発明の効果】

## 【0050】

本発明の固体電解質膜は、上述の新規な表面改質法により、高いプロトン導電性が達成される。また、本発明の固体電解質膜の基材は、無機化合物であるため耐熱性、耐化学薬品性（耐食性）を有し、高温での使用も可能である。そのため、本発明の固体電解質膜は、例えば、燃料電池などにおける固体電解質膜、水電解用膜、センサー用電解質膜などとして有用である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0051】

次に、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。但し、本発明は、その要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0052】

以下の実施例におけるプロトン導電性試験は、サンプルを環境試験機中（温度、湿度を可変かつ一定に保持できる装置）において電極を2端子法によりサンプルを挟み込み、イ

10

20

30

40

50

ンピーダンスアナライザーを用いて行った。

#### 【0053】

##### 実施例1

共役ポリマーであるポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール) 2.0gをエタノール15 gに溶解した後に70%硝酸 / 水 (0.01/4 mol ratio) の溶液1.487gを添加した。更にテトラエトキシシラン4.25gを加え35-40度で20時間攪拌した。得られた溶液をシャーレー中にて安置したのち、室温で溶媒を除去することで固化させて有機-無機ハイブリッド膜を得た。有機-無機ハイブリッド膜0.497gを190度で3時間焼成して多孔質膜を得た。

#### 【0054】

3-メルカトプロピルトリメトキシシラン0.12gに脱水トルエン4.5mLを加えた溶液を作製する。その溶液を用い、多孔質膜0.12gを浸して100℃で20時間リフラックス (還流) することにより多孔質ガラス細孔内表面にチオール基を導入し多孔質ガラス膜を改質した。さらに70%硝酸溶液を用いて酸化反応を行いチオールからスルホン酸へと官能基変換を行った。用いた多孔質ガラス膜Aは、10mm角、厚さ0.6mm、平均細孔径5.8nmである。この膜の85度、相対湿度95%におけるプロトン導電率は、 $2.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。このように本表面改質法により高いプロトン導電性を示す膜が得られた。

#### 【0055】

##### 実施例2

共役ポリマーであるポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール) 2.0gをエタノール15 gに溶解した後に70%硝酸 / 水 (0.01/4 mol ratio) の溶液1.487gを添加した。更にテトラエトキシシラン4.25gを加え35-40度で20時間攪拌した。得られた溶液をシャーレー中にて安置して40度で溶媒を除去することで固化させて有機-無機ハイブリッド膜を得た。有機-無機ハイブリッド膜0.31gを190度で3時間焼成して多孔質膜を得た。

#### 【0056】

3-メルカトプロピルトリメトキシシラン0.14gに脱水トルエン5.5 mLを加えた溶液を作製する。その溶液を用い、多孔質膜0.14gを浸して100℃で20時間リフラックス (還流) することにより多孔質ガラス細孔内表面にチオール基を導入し多孔質ガラス膜を改質した。さらに70%硝酸溶液を用いて酸化反応を行いチオールからスルホン酸へと官能基変換を行った。用いた多孔質ガラス膜Aは、7mm角、厚さ0.4mm、平均細孔径5.2nmである。この膜の80度、相対湿度95%におけるプロトン導電率は、 $6.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。このように本表面改質法により高いプロトン導電性を示す膜が得られた。

#### 【0057】

##### 実施例3

共役ポリマーであるポリ(エチレングリコール)-ブロック-ポリ(プロピレングリコール)-ブロック-ポリ(エチレングリコール) 2.0gをエタノール15 gに溶解した後に70%硝酸 / 水 (0.01/4 mol ratio) の溶液1.487gを添加した。更にテトラエトキシシラン4.25gを加え35-40度で20時間攪拌した。得られた溶液をシャーレー中にて安置して80度で溶媒を除去することで固化させて有機-無機ハイブリッド膜を得た。有機-無機ハイブリッド膜0.525gを190度で3時間焼成して多孔質膜を得た。

#### 【0058】

3-メルカトプロピルトリメトキシシラン0.14gに脱水トルエン5.5mLを加えた溶液を作製する。その溶液を用い、多孔質膜0.15gを浸して100℃で20時間リフラックス (還流) することにより多孔質ガラス細孔内表面にチオール基を導入し多孔質ガラス膜を改質した。さらに70%硝酸溶液を用いて酸化反応を行いチオールからスルホン酸へと官能基変換を行った。用いた多孔質ガラス膜Aは、8mm角、厚さ0.64mm、平均細孔径4.4 nmである。この膜の85度、相対湿度95%におけるプロトン導電率は、 $7.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。このように本表面改質法により高いプロトン導電性を示す膜が得られた。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5G301 CA30 CD01 CE01

5H026 AA06 BB00 BB10 CX01 CX05 EE11 EE17 HH03 HH04